Ueber

Verbindungen

von

Phenol mit Aldehyden

und über das

Nitrosophenol.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Fakultät der Universität Strassburg

behufs

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Edmund ter Meer
aus Crefeld, Rheinprovinz.

Crefeld 1875.

Druck von Kramer & Baum.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552709_0054

Zunächst erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Baeyer, tiefgefühlten Dank dafür auszusprechen, dass er mir nicht allein vorliegende Arbeit überwiesen, sondern auch mich bei der Ausführung derselben auf's Freundlichste mit seinem Rath unterstützt hat.

Ueber

Verbindungen

von

Phenol mit Aldehyden.

Herr Professor Dr. Baeyer beobachtete bei Gelegenheit des Studiums der Phenolfarbstoffe, dass Bittermandelöl sich ähnlich wie Phtalsäure bei der Einwirkung auf Pyrogallussäure verhält, und fand, dass sich 2 Moleküle Pyrogallussäure mit je 2 Molekülen Bittermandelöl zu einer Verbindung C_{26} H_{22} O_7 vereinigen: [1])

$$2\ C_7\ H_6\ O + 2\ C_6\ H_6\ O_3 = C_{26}\ H_{22}\ O_7 + H_2\ O.$$

Gegen Resorcin verhält sich Bittermandelöl ähnlich, und der Gedanke lag nahe, diese Reaktion auch bei andern analogen Körpern anzuwenden. Es zeigte sich, dass sämmtliche Phenole auf sämmtliche Aldehyde unter geeigneten Bedingungen reagiren. So stellte Baeyer noch wohlcharakterisirte Verbindungen von salicyliger Säure und Pyrogallussäure, Bittermandelöl und Naphtol, Formaldehyd und Gallussäure dar, [2]) und zwar enthielten die Verbindungen auf 2 Moleküle des Phenols auch 2 Moleküle des Aldehyds. Versuche, Verbindungen von einatomigen Phenolen mit gewöhnlichem Aldehyd zu erhalten, führten vorläufig zu keinem befriedigenden Resultat; es entstanden stets phenolartige Harze, die nicht krystallisirfähig und daher nicht rein darzustellen waren.

Herr Professor Baeyer rieth mir in Folge dessen, ausgehend von einer beständigen Phenolverbindung, zunächst ein Derivat der gewünschten Verbindung darzustellen, welches voraussetzlich durch Destillation zu reinigen sein würde, um hieraus zum gesuchten Körper aus Phenol und Aldehyd zu gelangen.

---

[1]) A. Baeyer Ber. d. D. C. Ges. V., 25.
[2]) A. Baeyer Ber. d. D. C. Ges. V., 280, 1094.

Dimethoxylphenylmethan.

Ein Phenolderivat, welches obige Ansprüche wohl rechtfertigen konnte, war zunächst das Anisol. In demselben ist die Hydroxyl-Gruppe des Phenols mehr gesichert durch Eintritt des Methans, und dadurch liegt auch der Siedepunkt beträchtlich tiefer als der des Phenols. Andrerseits lag es am Nächsten, an Stelle des Aldehyds Methylal anzuwenden. Nach mehreren Versuchen gelangte ich zu folgender Methode:

2 bis 3 Moleküle Anisol, angewandt 60 Gramm, und 1 Molekül Methylal, 15 Gramm, wurden mit etwa 280 Gramm Eisessig verdünnt. Die Lösung wurde etwas abgekühlt und zu derselben eine ebenfalls kalte Mischung von 2 Molekülen concentrirter Schwefelsäure, 36 Gramm, und derselben Quantität Eisessig, wie vorher, also 280 Gramm, hinzugegossen. Anfänglich bleibt die Flüssigkeit farblos, bald erwärmt sie sich gelinde und nimmt alsdann eine röthliche Farbe an, die allmälig mehr in's Blaue übergeht. Schliesslich wird die Lösung schön blau-violett. Man lässt dieselbe ungefähr 24 Stunden stehen; alsdann neutralisirt man mit Natronlauge und extrahirt die gebildeten Produkte mit Aether. Dieser wird nebst gelöstem Methylal und gebildetem Methylalkohol auf dem Wasserbade abdestillirt; es hinterbleibt ein dickflüssiger, etwas braun gefärbter Rückstand, welcher der fraktionirten Destillation unterworfen wird. Bis 200 ° gehen Aether, Methylalkohol, Methylal, Anisol und Phenol über, alsdann jedoch steigt das Thermometer sehr rasch bis zum Siedepunkt des Quecksilbers. Das Thermometer wird entfernt, die Vorlage gewechselt und die Destillation fortgesetzt. Ein farbloses Oel geht über, welches gegen Ende der Destillation mehr und mehr gelb gefärbt ist durch theilweise Zersetzung des Kolben-

inhaltes und dann gesondert aufgefangen werden kann. Das Erhitzen wird fortgesetzt, bis vollständige Zersetzung und trockene Destillation eintritt. Das wasserhelle Destillat erstarrt in einer starken Kältemischung, wenn auch oft erst nach längerer Zeit oder durch Reiben der Gefässwände mit einem Glasstab, zu einer schönen Krystallmasse, die jedoch mit einem Oel durchtränkt ist. Ist man schon im Besitze der festen Verbindung, so wird das Erstarren des Oeles durch Berühren mit einem Krystall sehr beschleunigt. Die Krystalle werden durch starkes Abpressen zwischen Fliesspapier vom Oele gesondert und bilden eine schön weisse Masse. Diese wird in wenig heissem Alkohol gelöst, die Lösung abgekühlt und alsdann mit einem Krystall in Berührung gebracht. Alsbald beginnt Ausscheidung schöner, weisser, rhombischer Krystallblättchen, welche in der Flüssigkeit in allen Farben glänzen. Das Presspapier wurde Behufs Untersuchung des den Krystallen beigemengten Oeles mit Aether extrahirt. Es hinterbleibt nach dem Abdestilliren ebenfalls ein dickflüssiger Rückstand, der bei der Fraktionirung sich genau wie bei der ersten Destillation verhält. Wieder ging ein farbloses Oel über; beim Abkühlen erstarrte dieses zum Theil zu Krystallen, die den zuerst erhaltenen identisch waren. Nachdem wiederum das Oel durch Abpressen entfernt, zeigte dieses alsdann wieder dasselbe Verhalten wie vorher. Die Reaktion geht also ganz glatt vor sich, ohne Bildung secundärer oder complicirter zusammengesetzter Produkte. —

In der Folge wurde desshalb das noch flüssige Destillat mit Alkohol vermischt, gut abgekühlt und alsdann durch einen Krystall zum krystallisiren gebracht. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren war der gebildete Körper rein und wurde der Analyse unterworfen.

Sie führte zur Formel C_{15} H_{16} O_2.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_{15}	180	78,95 %	78,59 %	78,734 %
H_{16}	16	7,02 %	7,11 %	7,054 %
O_2	32	14,03 %	—	—
$C_{15}H_{16}O_2$	228	100,00		

I. 0,2321 Grm. Substanz ergaben:
0,6689 Grm. CO_2 = 0,1824 Grm. C = 78,59 %
0,1487 „ H_2O = 0,0165 „ H = 7,11 %

II. 0,1928 Grm. Substanz ergaben:
0,5566 Grm. CO_2 = 0,1518 Grm. C = 78,734 %
0,1226 „ H_2O = 0,0136 „ H = 7,054 %

Die Reaktion geht also nach folgender Gleichung von Statten:

$$2\,C_6H_5.O.CH_3 + CH_2\begin{matrix}O.CH_3\\O.CH_3\end{matrix} = CH_2\begin{matrix}C_6H_4.O.CH_3\\C_6H_4.O.CH_3\end{matrix} + 2CH_3OH$$

Es verbindet sich demnach nicht eine gleiche Anzahl Moleküle von Phenol und Aldehyd mit einander, wie es beim Bittermandeloel der Fall ist, sondern 1 Molekül Aldehyd bildet die Bindung zwischen 2 Molekülen Anisol, entsprechend dem Diphenylmethan und dessen Homologen. Der gebildete Körper ist der Methyläther des Dioxyphenylmethan, das Dimethoxylphenylmethan.

Es bildet kleine, fettglänzende, rhombische Blättchen, die, wie erwähnt, beim Krystallisiren prächtig irisiren. Der Schmelzpunkt liegt bei 52° [1]), der Siedepunkt nahe

[1]) Sämmtliche Temperaturangaben wurden mit Geissler'schen Normalthermometern bestimmt und sind uncorrigirt.

beim Siedepunkt des Quecksilbers, etwas unter dem Schmelzpunkt des Zinkes, also ungefähr bei 340—360°. Das Dimethoxylphenylmethan ist in heissem Alkohol in jedem Verhältniss löslich und bildet beim Erkalten leicht übersättigte Lösungen, aus denen es oft erst durch Berührung mit einem Krystall zum krystallisiren gebracht werden kann. In kaltem Alkohol, in Eisessig, Aether, Benzol ist es leicht löslich, in Wasser unlöslich. Kalilauge und Essigsäure-Anhydrit wirken nicht darauf ein. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit schön rother Farbe auf, zumal beim gelinden Erwärmen, wahrscheinlich unter Bildung einer in Wasser löslichen Sulfosäure. Heftig wirkt rauchende Salpetersäure ein unter Bildung von Nitroprodukten, die durch Wasser fällbar sind.

Versetzt man eine Lösung von Dimethoxylphenylmethan in Eisessig mit durch ein gleiches Volum Eisessig verdünntem Brom unter gelindem Erwärmen, bis die Bromfarbe nicht mehr verschwindet, so scheiden sich weisse Krystallblättchen einer Bromverbindung aus, deren Schmelzpunkt bei 89° gefunden wurde.

Um zum gewünschten Dioxyphenylmethan

$$H_2C < \begin{matrix} C_6\ H_4\ .\ OH \\ C_6\ H_4\ .\ OH \end{matrix}$$

zu gelangen, wurden verschiedene Versuche angestellt, und vor Allem die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure untersucht, ohne jedoch zu einem befriedigenden Resultat zu gelangen. Es entstanden harzartige Produkte, die nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten werden konnten.

Während ich auf dem beschriebenen Wege zur Verbindung von Phenol mit Aldehyd zu gelangen suchte, unternahm Herr Emil Jäger [1]) im hiesigen Laboratorium die Untersuchung des Thymols in dieser Richtung, weil zu erwarten war, dass dieser durch seine und seiner Derivate grosse Krystallisirfähigkeit ausgezeichnete Körper verhältnissmässig am leichtesten zum Ziele führen würde. Er erhielt durch Einwirkung von mit Eisessig verdünnter Schwefelsäure auf 1 Molekül Chloral und 2 Moleküle Thymol harzartige Massen, aus denen er durch geeignete Behandlung einen schön krystallisirenden Körper $C_{22}\ H_{27}\ Cl_3\ O_2$ + 1 Molekül Alkohol gewann. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_2\,Cl_3\,HO + 2\,C_{10}\,H_{13}\,.\,OH = Cl_3C-\underset{\displaystyle C_{10}\,H_{12}\,.\,O\,H}{\overset{\displaystyle C_{10}\,H_{12}\,.\,O\,H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}\,H} + H_2\,O$$

Es vereinigen sich mithin auch hier 2 Moleküle Thymol mit 1 Molekül Chloral zu Dithymyltrichloraethan, ganz analog dem Dimethoxylphenylmethan.

Dioxyphenyltrichloraethan.

Die eben erwähnten Erfolge Jäger's liessen mich Versuche in gleicher Richtung mit dem Phenol unternehmen; ich gelangte auf folgendem Wege zu einer wohlcharakterisirten Verbindung von Phenol und Chloral:[2])

2 Moleküle geschmolzenes reines Phenol und 1 Molekül Chloral-Anhydrit werden zusammengegossen und mit

---

[1]) Emil Jaeger. Ber. d. D. C. Ges. VII., 1197.

[2]) Edm. ter Meer. Ber. d. D. Ch. Ges. VII., 1200.

Eiswasser gut abgekühlt. Hierzu giebt man etwa das nämliche Volum eines ebenfalls gut abgekühlten Gemisches von 3 Raumtheilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Raumtheil Eisessig; man nimmt dies Gemisch aus dem Eiswasser heraus und giesst, sobald Erwärmung, starke Röthung und heftige Reaktion eintritt, dasselbe sofort unter Umrühren in viel kaltes Wasser. Es scheidet sich auf dem Boden eine zähe, roth oder violett gefärbte Masse aus, die durch häufiges Waschen und nach längerem Stehen mit Wasser (mehrere Tage) fest, flockig, körnig, zuweilen auch krystallinisch wird. Alsdann digerirt man dieselbe auf dem Wasserbade mehrere Tage lang mit Wasser; dieses wird häufig erneuert, bis der Phenolgeruch verschwunden und die Säure ausgewaschen ist. Es resultirt eine bröckliche, rothe Masse, welche getrocknet, gepulvert und in einem Gemisch von Benzol und möglichst wenig Alkohol gelöst wird. Beim Erkalten scheiden sich kleine, wenig gefärbte Krystalle aus, von welchen die rothe, schmierige Mutterlauge auf der Wasserpumpe abfiltrirt und abgesaugt wird. Alsdann werden sie mehrmals mit kaltem Benzol auf dem Filter gewaschen, bis sie ganz weiss erscheinen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol-Alhohol führte die Analyse zur Formel $C_{14}\ H_{11}\ Cl_3\ O_2$.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{14}	= 168	= 52,91 %	52,903 %
H_{11}	= 11	= 3,46 %	3,64 %
Cl_3	= 106,5	= 33,54 %	33,39 %
O_2	= 32	= 10,08 %	—
$C_{14}H_{11}Cl_3O_2$	= 317,5	= 99,99	

0,1927 Gramm Substanz ergaben:

0,3738 Grm. CO_2 = 0,1019 Grm. C = 52,903 %

0,0632 Grm. H_2O = 0,0070 Grm. H = 3,64 %

II. 0,2441 Grm. Substanz ergaben:
0,3218 Grm. AgCl = 0,0796 Grm. Cl
0,00576 Grm. Ag. entspricht 0,0019 Grm. Cl

Summa 0,0815 Grm. Cl

= 33,39 %.

Die Bildung des Körpers geht also nach folgender Gleichung von Statten:

$$2\,C_6H_5.OH + C_2Cl_3HO = Cl_3C-CH(C_6H_4.OH) + H_2O.$$

Es ist also eine Verbindung von 2 Molekülen Phenol mit einem Molekül Aldehyd, Dioxyphenyltrichloraethan.

Die Darstellungsweise wurde später mehrfacher Revision unterworfen, wobei ich mich schliesslich nachstehender, etwas modificirter Methode bediente. Dieselbe gestattet die Handhabung grösserer Mengen Material und ergiebt eine bessere Ausbeute, wennschon sie noch nicht vollkommen zufriedenstellend ist; eine bessere Darstellungsweise des Dioxyphenyltrichloraethan dürfte sich noch finden lassen.

Als Ausgangspunkt diente Phenolsulfosäure, erhalten durch Zusammengiessen gleicher Theile Phenol und Schwefelsäure bei niedriger Temperatur und 12stündigem Stehenlassen der Mischung. In ein innen glasirtes, dünnwandiges metallenes Gefäss von circa 3—4 Liter Capacität, in einer Kältemischung stehend, bringt man 300 Gramm Chloralanhydrit, und giesst allmälig unter gutem Umrühren einen Theil von etwa 800 Gramm Phenolsulfosäure ein. Anfangs ist weder Einwirkung noch Mischung beider Substanzen; nach etwa 5 Minuten jedoch steigt die Temperatur auf 20—30°, die Sulfosäure verbindet sich mit dem Chloral, und die Mischung

wird schwach röthlich braun. Nachdem die Temperatur unter Umrühren wieder auf 10—15° gesunken, giebt man von Neuem Phenolsulfosäure zu, ohne dass die Temperatur 25—30° jemals übersteige. Die Masse wird sehr zäh und schwierig umzurühren, ist durchscheinend und hat eine hellgraubraune Farbe mit einem Stich ins Röthliche angenommen. Ist alle Sulfosäure eingetragen, so setzt man unter Umrühren etwas Chloral hinzu, sowie später langsam concentrirte Schwefelsäure; dies ebenfalls unter Vermeidung jeglicher starken Erwärmung, bis eine Probe in Wasser sich als ziemlich feste, wenig gefärbte Masse abscheidet. Man lässt's alsdann noch 1—2 Stunden stehen unter häufigem Umrühren und Beobachten des Thermometers, und bringt, wenn die Temperatur gesunken, die braune, zähe Masse in sehr viel Wasser, welches häufig erneuert wird. Bei richtig geleiteter Operation wird das Produkt immer zäher und hat eine bräunliche Farbe. Es wird gründlich mit Wasser gewaschen und möglichst in demselben vertheilt, bis die Masse fest geworden. Alsdann wird sie gepulvert, noch 2 bis 3 Tage mit alkalischem Wasser gewaschen, und, wenn sie nicht mehr in siedendem Wasser schmilzt, durch Einleiten von Wasserdämpfen vom Phenol befreit. Das Produkt hat jetzt meist eine rothe Farbe angenommen. Behufs Reinigung wird es am aufsteigenden Kühler mit wenig Benzol gekocht. Dieses löst zunächst den rothen Körper und verwandelt den Rückstand in eine fast weisse Krystallmasse, welche abfiltrirt, mit kaltem Benzol gewaschen und aus Benzol-Alkohol umkrystallisirt wird.

Das Dioxyphenyltrichloraethan bildet kleine weisse, oder auch wohl farblose durchsichtige Krystalle, welche ihrer Kleinheit wegen nicht messbar sind. Es schmilzt bei 202° unter gleichzeitiger Zersetzung; löst sich leicht in Alkohol, Methylalkohol, Aether und Eisessig, ist hin-

gegen schwer löslich in kaltem Benzol und Toluol. In siedendem Benzol oder Toluol löst es sich ziemlich leicht; es ist unlöslich in Wasser. Verdünnte Kalilauge nimmt es in der Kälte farblos auf, beim Kochen wird die Flüssigkeit braunroth und scheidet auf Zusatz von Säure einen röthlich weissen Niederschlag ab, der in Aether mit hellrother Farbe gelöst wird und beim Verdunsten als weisse Nadeln nebst röthlichen schmierigen Produkten zurückbleibt. Die Lösung des Dioxyphenyltrichloraethan in concentrirtem alkoholischem Kali wird beim Sieden unter Abscheiden von Chlorkalium röthlich, violett und schliesslich sehr intensiv violett. Nach dem Abfiltriren des Chlorkaliums wurde Säure zugesetzt; es scheidet sich ein rothes Produkt aus, welches leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer löslich in Benzol ist und beim Verdunsten dieser Lösungsmittel einen rothen, nicht krystallisirten Körper bildet. Durch Digeriren einer Lösung von Dioxyphenyltrichloraethan in verdünntem alkoholischem Kali bleibt dieselbe farblos; es scheidet sich auch Chlorkalium ab, wahrscheinlich unter Bildung von Dioxyphenyldichloraethylen, entsprechend der Bildung des Diphenyldichloraethylen aus Diphenyltrichloraethan: [1])

$$(C_6\ H_5)_2\ CHCCl_3 = (C_6\ H_5)_2\ C\ .\ CCl_2 + HCl.$$

Rauchende Salpetersäure reagirt heftig auf Dioxyphenyltrichloraethan unter Bildung von Nitrokörpern. Trägt man dieses nämlich in rauchende Salpetersäure ein, so löst es sich unter Erwärmen und Ausstossen rother Dämpfe; beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus, Wasser fällt einen schweren, gelben, krystallinischen Niederschlag. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen wurde aus Eisessig umkrystallisirt. Ein Theil der gebildeten Produkte ist leichter löslich als der andere, und

[1]) A. Baeyer. Ber. d. D. Ch. Ges. VI, 223.

durch fractionirte Krystallisation wurden 2 Nitrokörper isolirt, die jedoch noch nicht analysirt wurden. Sie bilden schön krystallisirte, gelbe, kleine, rektanguläre Krystalle, deren Schmelzpunkte bei 136 ° resp. 150 ° (annähernd) gefunden wurden.

Schwefelsäure löst das Dioxyphenyltrichloraethan und zersetzt es beim Erwärmen. — Phosphorpentachlorid wirkt scheinbar nicht ein; durch Chlor, Brom und Jod werden Substitutionsprodukte erhalten. —

Direct wirken Chloral und Phenol selbst beim Erwärmen fast nicht auf einander ein; bringt man jedoch jetzt einen Tropfen Chlorzink zur Einleitung der Reaktion hinzu, so wird die Masse unter starker Salzsäure-Entwicklung roth; es entsteht nach dem Verjagen des Phenols mit Wasserdämpfen ein rothbraunes, sprödes Harz, welches in Kalilauge schön roth löslich ist. Es ist nicht krystallisirfähig und möglicherweise identisch mit den schmierigen, rothen Nebenprodukten, die sich bei der Darstellung des Dioxyphenyltrichloraethan bilden.

Diacetyl-Dioxyphenyltrichloraethan.

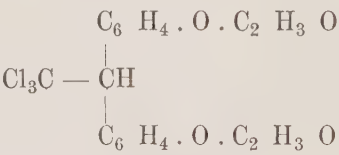
Durch längeres gelindes Kochen am aufsteigenden Kühler von 1 Molekül Dioxyphenyltrichloraethan mit circa 5 Molekülen Essigsäure-Anhydrit wird jenes gelöst unter Bildung einer Acetylverbindung. Die entstandene Lösung wird in einer Schale mit Alkohol übergossen, um die Essigsäure in Essigäther zu verwandeln, und auf dem Wasserbade eingedampft. Die Operation wird wiederholt, bis alles Essigsäureanhydrit entfernt. Der weisse Rückstand wird in wenig Alkohol gelöst, aus dem sich beim Erkalten radial gruppirte, kleine Nadeln ausscheiden, die sofort zur Analyse geeignet sind.

Diese ergab die Formel $C_{18}\ H_{15}\ Cl_3\ O_4$.

	Berechnet:			Gefunden:
C_{18}	= 216	=	53,80 %	54,02 %
H_{15}	= 15	=	3,74 %	3,79 %
Cl_3	= 106,5	=	26,52 %	—
O_4	= 64	=	15,94 %	—
$C_{18}H_{15}Cl_3O_4$	= 401,5		100,00	

0,2214 Gramm Substanz ergaben:
0,4386 Grm. CO_2 = 0,1196 Grm. C = 54,02 %
0,0762 Grm. H_2O = 0,0084 Grm. H = 3,79 %.

Es sind also 2 Acetylgruppen an Stelle von 2 Wasserstoff der Hydroxylgruppen getreten, und es kommt der Verbindung die Constitution



zu.

Das Diacethyl-Dioxyphenyltrichloraethan schmilzt bei 138 °, ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Aceton, etwas schwieriger in Aether und Essigsäure. Wasser fällt die Verbindung krystallisirt aus. Sie bildet eine schön weisse Krystallmasse, welche aus kleinen Nadeln besteht.

Dioxyphenylaethylen.

Durch reduzirende Agenzien wird aus dem Dioxyphenyltrichloraethan Chlor entfernt, jedoch verläuft die Reaktion nicht glatt. Verhältnissmässig gut wirkt Zinkstaub auf die alkoholische Lösung, wobei folgender Weg eingeschlagen wurde.

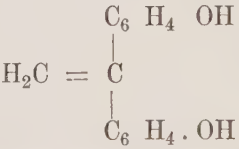
Dioxyphenyltrichloraethan wird in Alkohol gelöst und in die am aufsteigenden Kühler siedende Flüssigkeit allmälig Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Die Reaktion ist beendet, wenn die durch Wasser aus einer filtrirten Probe gefällte organische Substanz kein Chlor mehr enthält. Alsdann wird vom Zink abfiltrirt und letzteres gut und häufig mit Alkohol ausgekocht, bis dieser keine durch Wasser fällbare Substanz mehr extrahirt. Der Alkohol wird abdestillirt bis die Flüssigkeit beginnt zähe zu werden und sich Zinkchlorid ausscheidet. Darauf giesst man den braunen Rückstand in eine Schale und verjagt den grössten Theil des restirenden Alkohols auf dem Wasserbad. Das dickflüssige Produkt wird in viel Wasser gegossen; es scheidet sich meist ein graubrauner, schmieriger Körper aus, der jedoch gewöhnlich nach längerem Waschen mit Wasser, ungefähr nach 24 Stunden, fest wird. Zuweilen ist die Fällung in Wasser gleich flockig oder sogar krystallinisch. Nach ein- bis zweitägigem Behandeln mit Wasser wird das Produkt mit zur Lösung ungenügenden Mengen Eisessig gekocht; es entsteht eine weisse, krystallinische Masse, welche man abfiltrirt, mit kaltem Eisessig wäscht und aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Die Ausbeute ist bei dieser Art des Verfahrens nicht sehr zufriedenstellend. Eisessig löst stets eine grosse Menge schmieriger Produkte, die nicht zum krystallisiren zu bringen sind. Aller Wahrscheinlichkeit nach geht eine Bildung von Dioxyphenylaethan nebenher.

Die reine Verbindung besitzt die Formel $C_{14}H_{12}O_2$; die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet:		Gefunden:
C_{14}	= 168	= 79,245 %	79,22 %
H_{12}	= 12	= 5,660 %	5,66 %
O_2	= 32	= 15,094 %	—
$C_{14}H_{12}O_2$	= 212	99,999	

0,2002 Grm. Substanz ergaben:
0,5815 Grm. CO_2 = 0,1586 Grm. C = 79,22 %
0,1020 Grm. H_2O = 0,01133 Grm. H = 5,66 %

Es ist also dem Dioxyphenyltrichloraethan sämmtliches Chlor entzogen worden unter Bildung von Dioxyphenylaethylen; für 3 Atome Chlor ist jedoch nur 1 Atom Wasserstoff eingetreten, so dass zwischen den beiden Kohlenstoffatomen des Aldehydrestes eine doppelte Bindung statthaben muss. Die Constitution ist demnach folgende:



Das Dioxyphenylaethylen ist leicht löslich in Alkohol, in Aether und in heissem Eisessig, schwerer in Benzol und kaltem Eisessig, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. Es bildet kleine, weisse Krystalle, die nicht in messbarer Grösse erhalten werden konnten. Der Schmelzpunkt liegt unter theilweiser Zersetzung bei 280°. In verdünnter Kalilauge ist das Dioxyphenylaethylen löslich in der Kälte, beim Verdunsten hinterbleiben Krystalle eines Kalisalzes. Durch Einleiten von Chlor bis zur Sättigung in in Schwefelkohlenstoff suspendirtes Dioxyphenylaethylen entsteht ein Chlorderivat, welches aus Eisessig in kleinen weissen Nadeln krystallisirt. Auf ähnliche Weise entstehen Bromsubstitutionsprodukte, die sich ebenso wie die Chlorderivate am Licht röthen. — Leitet man Chlor in Dioxyphenylaethylen, welches in Wasser suspendirt ist, so entsteht, wahrscheinlich durch Oxydation, ein rother Körper, der in Alkohol farblos löslich ist und beim Verdunsten sich in farblosen Krystallen ausscheidet. Durch chromsaures Kali und Schwefelsäure entstehen ebenfalls Oxydationsprodukte. Schwefelsäure bildet Sulfosäuren; Salpetersäure Nitroderivate. —

Diacetyl-Dioxyphenylaethylen.

Zur Darstellung der Acetylverbindung des Dioxyphenylaethylen wurde wie oben verfahren. 1 Theil desselben wurde mit 4 Theilen Essigsäure-Anhydrit einige Zeit am aufsteigenden Kühler gekocht. Bald schieden sich weisse Krystalle aus, welche nach Beendigung der Reaktion abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Alkohol gereinigt wurden. Die Verbrennung ergab Zahlen, welche der Diacetyl-Verbindung des Dioxyphenylaethylen entsprechen, $C_{18}\ H_{16}\ O_4$:

	Berechnet:		Gefunden:
C_{18}	= 216	= 72,973 %	72,70 %
H_{16}	= 16	= 5,405 %	5,37 %
O_4	= 64	= 21,621 %	—
$C_{18}\ H_{16}\ O_4$	= 296	99,999	

0,1696 Grm. Substanz ergaben:
0,4520 Grm. CO_2 = 0,1233 Grm. C = 72,70 %
0,0819 Grm. H_2O = 0,0091 Grm. H = 5,37 %

Der Verbindung kommt also die folgende Strukturformel zu:

$$H_2C = \begin{matrix} C_6\ H_4 . O . C_2 H_3 O \\ | \\ C \\ | \\ C_6\ H_4 . O . C_2 H_3 O \end{matrix}$$

Das Diacetyldioxyphenylaethylen ist fast unlöslich in kaltem Alkohol, Methylalkohol, Aether, Benzol, Toluol, Eisessig, Aceton, etwas leichter löslich in diesen siedenden Flüssigkeiten. Es bildet kleine, schön weisse Nadeln und schmilzt bei 213°.

Durch Uebernahme der Untersuchung des Nitrosophenols war es mir nicht möglich, obige Derivate und zumal die Oxydation des Dioxyphenylaethylen näher zu untersuchen, ebensowenig wie mehrfache Versuche zur Darstellung von Verbindungen andrer Phenole, wie Orcin, Resorcin, Pyrogallussäure mit Aldehyden, mit Methylal und Chloral, zu einem Abschluss zu bringen.

Erwähnt sei nur, dass es mir trotz verschiedentlich modificirter Versuche nicht gelingen wollte, die Verbindung von Phenol und Methylal zu erhalten. Obgleich es möglich ist, die Reaktion sehr glatt und ruhig verlaufen zu lassen, entsteht jedoch im besten Fall nur ein farbloses, durchsichtiges Harz, welches weder destillirbar, noch zum Krystallisiren zu bringen ist; ebensowenig lieferte es eine krystallisirte Acetylverbindung.

Ueber

Nitrosophenol.

Schon von vielen Chemikern ist die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenole untersucht worden, bevor Herr Professor Dr. Baeyer sie studirte und die Darstellung des Nitrosophenols lehrte. Unzweifelhaft ist, dass schon verschiedene Chemiker dasselbe, wenn auch nur vorübergehend, unter Händen gehabt haben. So zeigte Lex [1]), dass reine verdünnte Salpetersäure, frei von niedrigen Oxydationsprodukten des Stickstoffs, nicht wesentlich auf Phenol einwirkt, während die geringste Beimischung von salpetriger oder Untersalpeter-Säure die Bildung von Nitroderivaten veranlasst. Im ersten Stadium entsteht hier Nitrosophenol, welches durch Einwirkung der Salpetersäure Nitrophenol liefert.

Beim Zusatz eines Nitrits zu einer wässrigen Lösung von Phenol erhielt Lex beim Ansäuren der Mischung sogleich eine gelbe Färbung, und es schieden sich dunkle Oeltropfen ab. Auf Zusatz von überschüssigem Natron resultirt eine dunkelbraune Lösung, die durch reduzirende Agenzien, wie Zucker, Aluminium, Zink, zunächst heller und alsdann, zumal bei Luftzutritt, rasch intensiv blau gefärbt wird. Aehnliche Farbenreaktionen werden erhalten durch Einwirkung gewisser oxydirender Substanzen (unterchlorigsaures Natron, Brom, Jod, Chlorwasser Barumsuperoxyd, durch Stehen an der Luft) auf Phenol-Ammoniak; ferner durch Behandeln des α und β Nitrophenol, Binitrophenol, Trinitrophenol, Nitroresorcin etc. mit Zucker und Kalk. Lex nimmt daher an, dass der blaue Farbstoff das Oxydationsprodukt eines durch Reduktion irgend einer Nitroverbindung des Phenols entstandenen, amidartigen Körpers sei.

---

[1]) R. Lex. Ber. d. D. Ch. Ges. III, 457.

Es ist einleuchtend, dass im ersten Stadium seiner Reaktion sich Nitrosophenol gebildet hat, aus dem er durch Reduktion bei Gegenwart von Phenol seinen Farbstoff erhielt. [1])

Weselsky [2]) gelangte durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenole oder Derivate derselben zu schönen Resultaten. Zunächst erhielt er durch Einleiten von salpetrigsaurem Gas in eine alkoholische Lösung von Trichlorphenol Dichlorchinon. Hier wirkt die salpetrige Säure nur als Oxydationsmittel. — Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung von Resorcin gelangte er zum Diazo-Resorcin, einem krystallisirten, granatrothen Körper mit metallgrüner Flächenfarbe, dessen Lösung in Alkohol purpurroth, in Alkalien tiefindigblau ist, und von dem Weselsky mehrere sehr schöne Derivate dargestellt hat.

Liebermann [3]) untersuchte die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenole bei Gegenwart von Schwefelsäure und gelangte zu Farbstoffen aus Orcin, Resorcin und Phenol. Sie bilden sich durch Verbindung dreier Moleküle der aromatischen Oxyverbindung mit einem oder zwei Molekülen salpetriger Säure unter Austritt von Wasser. Die Reaktion verläuft in zwei Stadien, zunächst entsteht durch Einwirkung der salpetrigen Säure Nitrosophenol, Nitrosoresorcin etc. und auf dieses wirken die entsprechenden Phenole durch Gegenwart der Schwefelsäure weiter ein. Liebermann stellt für die Constitution seiner Verbindungen zwei Annahmen auf: Die Verkettung der verschiedenen Moleküle kann entweder nach Art der Phtaleïne gebildet sein, oder, was viel mehr Wahrscheinlichkeit hat, der Grund der Entstehung der Farbstoffe ist in die gebildeten Nitrosogruppen zu

---

[1]) Siehe Seite 35.

[2]) P. Weselsky. Ber. d. D. Ch. Ges. III, 646. IV, 32, 613.

[3]) C. Liebermann. Ber. d. D. Ch. Ges. VII, 247, 1098.

legen. Es würden hiernach z. B. 1 Molekül Nitrosophenol sich mit 2 Molekülen Phenol auf nachstehende Weise verbinden:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ NO \end{matrix} + 2C_6H_5(OH) =$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ N \end{matrix} < \begin{matrix} O - C_6H_5 \\ O - C_6H_5 \end{matrix} + H_2O$$

Liebermann hat ferner den durch Lex erhaltenen Farbstoff zu isoliren gesucht. Er extrahirte die im ersten Theil der Reaktion entstandene saure Lösung mit Aether und erhielt beim Abdampfen der Lösung ein schwarzes Harz. Unzweifelhaft bestand dieses aus unreinem Nitrosophenol, da Baeyer es auf ganz ähnlichem Wege darstellte.

Um nämlich direkt aus Phenol zum Nitrosophenol zu gelangen, ist ein Ueberschuss von Phenol, freier salpetriger Säure und jeder andern starken Säure zu vermeiden; Baeyer verfuhr folgendermassen: [1])

Phenol und salpetrigsaures Kali werden in passendem Verhältniss in Wasser gelöst, gut abgekühlt und allmälig eine berechnete Menge Essigsäure eingetragen. Nach längerem Stehen wurde mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung durfte jedoch nicht der Destillation unterworfen werden, da sonst etwa gelöstes Phenol nebst salpetriger Säure weiter auf das gebildete Nitrosophenol hätte wirken können. Es wurde desshalb mit concentrirter Natronlauge geschüttelt, und dann das hierdurch aufgenommene Nitrosophenol einem geeigneten Reinigungsprozess unterworfen.

---

[1]) A. Baeyer. Ber. d. D. Ch. Ges. VII, 967.

Nitrosophenol-Darstellung.

Zur Darstellung des Nitrosophenols wurden im Allgemeinen die Angaben des Herrn Professor Dr. Baeyer befolgt und nur einige Verbesserungen eingeführt [1])

Als Ausgangspunkt diente das salzsaure Nitrosodimethylanilin.[2]) Hauptbedingung ist, dass dasselbe frisch bereitet, mehrmals mit Aether gewaschen, die jedesmalige Mutterlauge gut abgepresst und der Alkohol durch zwei- bis dreitägiges Liegen an der Luft und Umkrücken vollständig verflogen ist.

In einer circa 30 Liter fassenden, verzinnten Destillirblase wurden 20 Kilogramm Wasser und $2^1/_4$ Kilogramm Natronlauge von 1,25 spez. Gewicht durch Dampf zu starkem Sieden gebracht. In kurzen Zwischenräumen, von je $^1/_2$ Minute, werden alsdann Quantitäten von ungefähr 50 Gramm salzsaures Nitrosodimethylanilin in fester Form aus kleinen Kolben rasch unter Lüftung eines Stopfens eingetragen und zwar im Ganzen 450 Gramm. Nachdem die Flüssigkeit noch 4—7 Minuten länger im Sieden erhalten wurde, zeigte eine Probe die erforderliche rothbraune Farbe ohne gelbe Tingirung der Gefässwände. Behufs rascher Abkühlung liess man die Flüssigkeit durch ein langes durch Eis abgekühltes Bleirohr fliessen, worauf sie mit verdünnter gut gekühlter Schwefelsäure neutralisirt wurde. In einem um seine Axe drehbaren Fass wird 4 bis 5 Mal mit zusammen ungefähr 25 Kilogramm Aether extrahirt, worauf die erhaltenen bräunlich grünen Auszüge mit möglichst wenig verdünntem Ammoniak geschüttelt werden. Das

---

[1]) Bei der Darstellung des Nitrosophenols wurde ich in bereitwilligster Weise von den Herren Dr. E. Fischer und A. Hock unterstützt, denen ich hiermit meinen Dank ausspreche.

[2]) A. Baeyer u. H. Caro. Ber. d. D. Ch. Ges. VII, 809 & 963.

Nitrosophenol wird mit rothbrauner Farbe von letzterem aufgenommen und die resultirende, möglichst neutrale Lösung von Nitrosophenol-Ammoniak mit Kohlensäure gesättigt und 3 bis 4 Mal mit roher Thierkohle gut geschüttelt. Wird eine abfiltrirte Probe durch Säure weiss gefällt, und der Niederschlag von Nitrosophenol durch Aether rein grün gelöst, so filtrirt man die schön rothbraune Lösung ab, und giesst sie nach gutem Abkühlen in verdünnte Schwefelsäure von 0°. Das Nitrosophenol wird weiss mit einem Stich ins Gelbgrüne gefällt, auf der Wasserpumpe abfiltrirt und der Niederschlag in Aether aufgenommen. Aus der intensiv grünen Lösung krystallisirt beim Verdunsten das Nitrosophenol in schwach bräunlich grünen, durchsichtigen, zu Büscheln vereinigten, säulenartigen Krystallen. Die Ausbeute an reinem Nitrosophenol beträgt annähernd 35—40 % von der theoretischen Menge. Durch Extraktion der Thierkohle und der Mutterlauge gewinnt man noch eine beträchtliche Menge rohes Nitrosophenol.

Als Nebenprodukt erhält man bei der Darstellung, welche nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_6 H_4 . NO . N (CH_3)_2 - HCl + 2Na H O =$$
$$C_6 H_4 . NO . O Na + N H (CH_3)_2 + Na Cl + H_2 O$$

Dimethylamin, und zwar beträgt die Ausbeute bei den oben angegebenen Quantitäten Ausgangsmaterial 120 Gramm reines salzsaures Dimethylamin.

Das Nitrosophenol krystallisirt nach Messungen des Herrn Dr. Hintze[1]) rhombisch. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich mit hellgrüner Farbe, besser in heissem Wasser, jedoch wird die Lösung bei längerem Sieden zersetzt; die Farbe geht in's Braune über. Beim raschen Erkalten scheidet sich das Nitrosophenol in fast

---

[1]) A. Baeyer u. H. Caro. Ber. d. D. Ch. Ges. VII, 964.

farblosen, kleinen Nadeln aus; beim langsamen Krystallisiren jedoch in dendritisch verwachsenen Blättern. Es ist leicht löslich mit schön, intensiv grüner Farbe in Aether, Alkohol, Methylalkohol, Isobutylalkohol, Aceton; etwas schwerer in Eisessig und Essigsäure, noch schwerer in Benzol, Toluol, Petroleum, Petroleumäther. Wässrige Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden, nehmen das Nitrosophenol sehr leicht mit charakteristischer, schön rothbrauner Farbe auf; durch Säuren wird es hieraus unverändert als amorpher, fast weisser Niederschlag gefällt. —

Nitrosophenol-Natrium.

Ein Ueberschuss von Nitrosophenol wurde in reiner concentrirter Natronlauge, aus metallischem Natrium, gelöst, und die dunkelrothbraune Lösung so lange mit Aether geschüttelt, bis Kalilauge kein Nitrosophenol mit der charakteristischen Farbe aufnimmt. Ist jenes sämmtlich extrahirt, so krystallisiren beim Verdunsten der concentrirten Lösung im Vacuum über Schwefelsäure schön rothe Nadeln von Nitrosophenol-Natrium aus; dieselben waren jedoch noch nicht zur Analyse geeignet. Als bequemere Darstellungsmethode erwies sich später die folgende:

1 Theil reines Natrium wird in Alkohol gelöst, das gebildete Natriumaethylat filtrirt und unter Umrühren langsam in eine kalt concentrirte Lösung von 7 Theilen Nitrosophenol in Aether eingetragen. Es scheidet sich ein schön mennigrother Niederschlag ab, der abfiltrirt und gut mit Aether ausgewaschen wird. Nach dem Trocknen im Vacuum ergab eine Natriumbestimmung folgende Zahlen:

I. Angewandt 0,5241 Gramm Substanz, erhalten 0,2035 Gramm $Na_2 SO_4$ = 0,0659 Gramm Na = 12,57 % (Formel siehe unten).

Aus Alkohol oder Aceton krystallisirt das Nitrosophenol-Natrium in schönen, rothen, kurzen Nadeln mit rechtwinklichen Endflächen. Dieses so umkrystallisirte Salz wurde ebenfalls der Analyse unterworfen:

II. 0,2879 Grm. Substanz ergab:
0,1131 „ $Na_2 SO_4$ = 0,0366 Grm. Na = 12,71 %

III. 0,2255 Grm. Substanz ergab:
0,3269 „ CO_2 = 0,0892 Grm. C = 39,56 %
0,0844 „ H_2O = 0,0094 „ H = 4,17 %

Die Analysen führten zur Formel $C_6 H_4 (NO) ONa + 2 H_2 O$.

	Berechnet:		Gefunden:
C_6	= 72 =	39,78 %	39,56 %
H_8	= 8 =	4,42 %	4,17 %
O_4	= 64 =	35,36 %	—
Na	= 23 =	12,71 %	12,57—12,71
N	= 14 =	7,73 %	—
	181	100,00	

Das Nitrosophenol-Natrium verpufft gelinde beim Erwärmen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, wie erwähnt mit schön rothbrauner Farbe. Alkohol, Sprit, Methylalkohol nehmen es ebenfalls mit charakteristischer Färbung sehr leicht auf. Die Lösung ist in dicken Schichten rothbraun, jedoch nicht so intensiv wie die wässrige Lösung, in dünnen Schichten hingegen gelbgrün. Auch in Aceton ist es leicht löslich und zwar auffallender Weise mit schön blaugrüner Farbe. In Aether, Benzol, Toluol, Petroleum ist das Nitrosophenol-Natrium unlöslich.

Der amorphe, mennigrothe Niederschlag färbt sich an der Luft bei Gegenwart von Aether oberflächlich dunkel-

roth und wird alsdann krystallinisch; getrocknet ist derselbe beständig. Die Lösungen zersetzen sich nicht beim Kochen. Selbst schwache Säuren zerlegen das Salz unter Nitrosophenolabscheidung; gegen Kohlensäure ist es beständig.

Nitrosophenol-Kalium.

Versetzt man eine ätherische Lösung von Nitrosophenol mit einer alkoholischen Lösung von gereinigtem Kalihydrat, so scheidet sich das Nitrosophenol-Kalium als schön grüner, amorpher Niederschlag aus. Derselbe wird so lange er noch feucht ist, an der Luft sehr leicht oberflächlich roth und krystallinisch, entweder durch Wasser-Anziehung oder durch blosses Umwandlen in Krystalle. Im trockenen Zustand ist er haltbar. Um das Salz möglichst rein zu erhalten, wurde mit vollkommen wasserfreien Agenzien gearbeitet, jedoch ergaben einige Analysen keine sehr genaue Zahlen.

Das Nitrosophenol-Kalium krystallisirt aus Alkohol oder Aceton (die Lösungen sind denen des Natronsalzes gleich gefärbt) in blaugrünen, glänzenden, sehr dünnen, tafelförmigen Säulen. Zuweilen bilden sich nebenher krystallinische rothe Massen.

Es verhält sich vollkommen dem Natronsalz gleich, ist jedoch etwas leichter zersetzbar und reagirfähiger als dieses. Es verpufft rasch beim Erwärmen auf dem Platinblech, ist sehr leicht löslich in Wasser, in Alkohol, Methylalkohol, Sprit und Aceton und wird ebenfalls durch schwache Säuren zerlegt.

Nitrosophenol-Ammoniak.

Nitrosophenol ist in wässrigem Ammoniak leicht mit rothbrauner Farbe löslich; jedoch ist's nicht möglich, das Ammoniaksalz daraus in fester Form zu isoliren. Leitet man trockenes Ammoniak in eine Lösung von Nitrosophenol in trockenem Aether, so entsteht eine grüne Fällung des Ammoniaksalzes. Sobald dieses jedoch beim Abfiltriren an die Luft gelangt, zersetzt es sich unter Zurücklassung von amorphem Nitrosophenol. Eine Analyse war mithin nicht möglich.

Nitrosophenol Baryum.

0,8 Gramm reines Nitrosophenol wurde in Alkohol gelöst und hierzu nach dem Filtriren eine möglichst concentrirte Lösung von 1 Gramm krystallisirtem Barythydrat in Wasser gebracht. Es bildet sich eine rothbraune Lösung, die man mit Aether versetzt, bis Wasser mit dem gebildeten Nitrosophenol-Baryum gefällt wird. Nachdem der Aether-Alkohol entfernt ist, wird etwas Alkohol aufgegossen und zu dieser Mischung Aether gesetzt, bis die wässrige, jetzt mehr concentrirte Lösung sich wieder abscheidet. Das Verfahren wird fortgesetzt bis zur Entfernung des Wassers; alsdann fällt ein schön rother, krystallinischer Niederschlag, der, abfiltrirt, mit Aether und Alkohol gewaschen und bei 100 ° getrocknet, folgende Zahlen ergab:

0,2117 Gramm Substanz lieferte 0,1289 Gramm $BaSO_4$ = 0,0758 Gramm Ba = 35,81 %.

Dieses entspricht dem wasserfreien Barytsalz; die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4 . NO . O \\ C_6H_4 . NO . O \end{matrix}\right\rangle Ba$$

verlangt 35,96 % Ba, gefunden 35,81 %.

Das Nitrosophenol-Barium krystallisirt aus Wasser in schön rothen Nadeln, deren Endflächen jedoch meist nicht ausgebildet sind. Es ist unlöslich in Aether und trocknem Alkohol und verpufft beim Erhitzen.

Wahrscheinlich krystallisirt das Barytsalz mit einem Molekül Krystallwasser; dieses wurde jedoch nicht genau bestimmt, da es schon im Vacuum über Schwefelsäure theilweise fortging.

Nitrosophenol-Silber.

Salpetersaures Silber erzeugt in wässriger Lösung von Nitrosophenol-Natrium einen braunen Niederschlag des Silbersalzes. Dieses ist in heissem Wasser verhältnissmässig leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten.

Um es in solcher Form zu erhalten, löst man 1 Theil reines Nitrosophenol-Natrium in circa 600 Theilen heisses Wasser, und bringt zu dieser hellbraunrothen Lösung eine Solution von 1 Theil salpetersaurem Silber in Wasser. Die Flüssigkeit bleibt kurze Zeit klar; bald jedoch beginnt Abscheidung eines dunklen Niederschlages, bestehend aus sehr kleinen Krystallen, die im auffallenden Sonnenlicht grünen Flächenreflex zeigen. Unterm Mikroscop erweisen sie sich als kleine, rothe, durchsichtige Säulen. Dieselben werden nach dem Erkalten der Lösung abfiltrirt, gut mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. Sie erscheinen jetzt fast schwarz, mit einem roth-violetten Stich; das Pulver ist etwas heller. Eine Analyse führte zur Formel $C_6 H_4 . NO . O Ag + H_2 O$.

0,1601 Gramm Substanz ergab:

0,0822 Gramm AgCl	=	0,0619 Gramm Ag
+		0,0078 „ Ag
Summa		0,0697 Gramm Ag

= 43,54 % berechnet 43,55 %.

Das Silbersalz verpufft beim Erhitzen schon unter 150 °. Es wird durch Salzsäure zerlegt; Kalilauge zersetzt es. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich; leichter wird das Nitrosophenol-Silber von heissem Wasser aufgenommen; die Lösung zersetzt sich jedoch leicht bei längerm Erwärmen oder Sieden.

Verhalten des Nitrosophenols gegen Metallsalze im Allgemeinen.

Die Salze der Alkalien und Erden sind in Wasser leicht, und zwar mit charakteristisch rothbrauner Farbe, löslich. Selbst Spuren von Nitrosophenol können durch Alkali nachgewiesen werden. Schwer löslich oder unlöslich sind die Salze der schweren Metalle. Es entstehen in Folge dessen Niederschläge der entsprechenden Salze durch Versetzen einer wässrigen Lösung von Nitrosophenol-Natrium mit Lösungen der Salze der schweren Metalle, und zwar sind dieselben im Allgemeinen von Gelbbraun bis Roth- oder Schwarzbraun gefärbt. Meist sind sie amorph. Beim Arbeiten in sehr verdünnten, heissen Lösungen jedoch erhält man häufig krystallinische Niederschläge, z. B. beim Silber- und beim Bleisalz.

Salpetersaures Blei fällt einen gelben Niederschlag. Versetzt man eine verdünnte heisse Lösung von Nitrosophenol-Natrium in Wasser (Verhältniss siehe bei der Darstellung des Silbersalzes) mit essigsaurer Bleilösung in Wasser, so erhält die Flüssigkeit im auffallenden Licht Atlas-Glanz durch Abscheidung sehr kleiner suspendirter Krystalle, welche sich jedoch als schmutzig gefärbter fast schwarzer Niederschlag abscheiden und nicht zur Analyse geeignet erschienen.

Quecksilbersalz fällt einen rothbraunen, beim Kochen braun werdenden, Niederschlag; Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer etc. braune Niederschläge.

Nitrosophenol wird aus seiner Lösung in Wasser durch basisch essigsaures Blei gelb gefällt. Der flockige Niederschlag wird beim Kochen braun und körnig. Ebenso ändert er seine Farbe beim Abfiltriren, und sieht getrocknet dem geschmolzenen chromsauren Blei ähnlich.

Verhalten des Nitrosophenols gegen Oxydations- und Reduktionsmittel.

Durch Oxydation mittelst concentrirter Salpetersäure und durch Ferridcyankalium geht das Nitrosophenol, wie Baeyer und Caro nachgewiesen haben, in das nichtflüchtige Isonitrophenol über. —

Leitet man salpetrige Säure in eine Lösung von Nitrosophenol in Aether, so geht die grüne Farbe rasch in's Braune über; es fällt ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der beim Erhitzen explodirt und wie Schiesspulver ohne Knall mit Hinterlassung einer reichlichen Menge Kohle brennt.

Wie erwähnt, erhielt Weselsky[1]) durch Einwirkung salpetriger Säure auf Resorcin Diazoresorcin. Vor Kurzem hat derselbe seine Versuche auch auf das Phenol ausgedehnt. Er erhielt durch Einleiten von Salpetrigsäure-Gas in eine ätherische Lösung von Phenol salpetersaures Diazophenol, mit welchem der aus Nitrosophenol erhaltene Körper identisch zu sein scheint.

Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure haben Baeyer und Caro Isoamidophenol erhalten. —

---

[1]) P. Weselsky. Ber. d. D. Ch. Ges. VIII, 98.

Reduzirend wirkt sehr leicht Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Nitrosophenol in Alkohol versetzt mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak. Die rothbraune Flüssigkeit wird nach Kurzem hell und unter Abscheidung von Schwefel farblos. —

Digerirt man eine Lösung von Nitrosophenol in Alkohol mit alkoholischem Kali und Zinkstaub, so findet eine lebhafte Gasentwicklung statt; die Lösung wird farblos, nimmt jedoch bei Berührung mit Luft sofort eine braune Färbung an. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei dieser Reaktion die Reduktion nicht so weit geht, wie bei der Anwendung von Zinn und Salzsäure, und dass durch Bindung zweier Moleküle durch die Nitrosogruppen ein farbloser Hydrazokörper entsteht. Leider war es mir nicht möglich, ein krystallisirtes Produkt bei dieser Reaktion zu erhalten.

Reduzirt man eine Lösung von Nitrosophenol und viel Phenol in verdünnter Natronlauge, durch Kochen mit Zinkstaub, so wird die braunrothe Solution zunächst heller, und alsdann, zumal beim Giessen in eine Schale, rasch intensiv blau gefärbt. Es ist die von Lex aufgefundene und Seite 23 angedeutete Reaktion eingetreten. Unzweifelhaft wird dadurch nachgewiesen, dass sowohl Lex, als auch Liebermann, das Nitrosophenol unter Händen gehabt haben.

Es hatte Interesse einen Aether des Nitrosophenols darzustellen, um an demselben die Eigenschaften des noch fast unbekannten Nitrosobenzols zu studiren. Vielfache Versuche wurden angestellt mit Jodmethyl, Jodaethyl, Bromaethyl und Chlorbenzol, um die Verbindungen $C_6 H_4 . NO . O C_2 H_5$ etc. zu erhalten.

Jodmethyl wirkt auf Nitrosophenol-Kalium oder Natrium direkt nicht ein, auch nicht beim Sieden; wohl hingegen beim Zusatz von Alkohol. Das Nitrosophenolsalz wird beim Sieden mit brauner Farbe gelöst unter Abscheidung von Jodkalium resp. Natrium. Beim Verdunsten der abfiltrirten Lösung schied sich ein aldehydähnlich riechendes, schmieriges Produkt aus, aus dem keine charakterisirte Verbindung erhalten werden konnte. Lässt man die Einwirkung in der Kälte geschehen, so findet dieselbe nur sehr langsam statt; schliesslich entsteht dieselbe Schmiere, die auch bei allen andern Versuchen erhalten wurde. Auch bei der Einwirkung von Jodmethyl oder Jodäthyl auf das Nitrosophenol-Silber unter verschiedenen Bedingungen wurde kein günstiges Resultat erzielt.

Löst man reines Nitrosophenol-Kalium oder Natrium in Alkohol und setzt unter gelindem Erwärmen am aufsteigenden Kühler einen Ueberschuss von Jodmethyl zu, so wird die Anfangs braunrothe, in dünnen Schichten gelbgrüne, Flüssigkeit sehr bald hell gelblich roth, und beim Erkalten scheiden sich kleine rothe Nadeln aus. Dieselben wurden abfiltrirt, gewaschen mit Alkohol und Wasser und bei 100° getrocknet. Der Körper bildet kleine rothe Krystalle mit schwach grüner Oberflächenfarbe. Beim langsamen Ausscheiden aus der Lösung erreichen sie eine Länge bis zu 6 Millimeter mit sehr starkem Glanze. Die Ausbeute beträgt ungefähr 15 bis 20 % des angewandten Nitrosophenol-Kaliums. Der Körper ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol und Aether, etwas leichter löslich in siedendem Methyl-, Aethyl- und Isobutyl-Alkohol. Er ist daher nicht gut durch Umkrystallisiren zu reinigen und wurde somit mehrmals direkt der Analyse unterworfen. Er ist Jodfrei.

I. 0,2180 Gramm Substanz lieferte nach dem Trocknen über $H_2 S O_4$.

0,5036 Gramm CO_2 = 0,1373 Gramm C = 62,98%
0,1004 „ H_2O = 0,0112 „ H = 5,13%

II. 0,2383 Gramm Substanz lieferte nach dem Trocknen auf 110°

0,5386 Gramm CO_2 = 0,1469 Gramm C = 61,65%
0,0946 „ H_2O = 0,0105 „ H = 4,41%

III. 0,1743 Gramm Substanz im Exsikator getrocknet lieferte 14,2 Cb-centimeter N. Barometerstand 752mm. Temperatur 7,5° . = 13,23% N.

IV. 0,3946 Gramm Substanz bei 110 ° getrocknet lieferte 33 Cb-centimeter N. Barometerstand 748mm. Temperatur 5,5° . = 0,0396 Gr. N = 10,03%.

Aus den Bestimmungen geht hervor, dass der Körper trotz seines schönen Aeussern nicht rein ist. — Er ist in Alkalien mit prachtvoll, sehr intensiv rother Farbe löslich und wird durch Säuren als amorpher mennigrother Niederschlag gefällt. Bei längerem Kochen löst er sich in Essigsäure-Anhydrit. Die Lösung wurde mit Alkohol mehrfach eingedampft und alsdann der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Es resultirten weisse Krystallblättchen einer Acetylverbindung, die durch schmierige Produkte verunreinigt waren.

In dem rothen Körper ist mithin zum mindesten eine Hydroxylgruppe vorhanden. Die Analysen lassen auf eine Bindung zweier Moleküle Nitrosophenol etwa durch die Stickstoff-Atome schliessen.

Verhalten des Nitrosophenols gegen verschiedene Reagenzien.

Um zu einem Bromderivat des Nitrosophenols zu gelangen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen, jedoch sind stets die entstehenden Produkte stark verunreinigt durch schmierige Beimischungen und riechen intensiv nach Bromphenol. Die entstehende Bromwasserstoffsäure wirkt jedenfalls zersetzend [1]) und verhindert jede glatte Bromsubstituirung.

Aus einem durch Fällung des Nitrosophenols in wässriger Lösung durch eine Lösung von Brom in Wasser in der Kälte erzeugten gelben, sehr stark nach Bromphenol riechenden Niederschlag sublimiren unter theilweiser Verkohlung gelbliche, glänzende Nadeln, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol durch Zusatz von Wasser geruchlos werden und bei 86 ° schmelzen.

Schweflige Säure wirkt nicht auf Nitrosophenol in wässriger oder alkoholischer Lösung ein.

Phosphorpentachlorid reagirt ungemein heftig unter Erwärmung und Explosion; im Rückstand bleibt ein kohliger Körper.

Durch Digeriren einer Lösung von Nitrosophenol in Alkohol mit Phenol, Anilin, Dimethylanilin, Toluidin entstehen krystallisirte Verbindungen.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich Nitrosophenol mit gelb brauner Farbe in der Kälte; beim Erwärmen geht diese rasch in dunkelbraun und schliesslich in schön violett über. Wasser fällt alsdann einen Körper mit rothbrauner Farbe, der in Kalilauge intensiv violett löslich ist.

---

[1]) Siehe Seite 39.

Einwirkung der Salzsäure auf Nitrosophenol.

Professor Baeyer fand, dass concentrirte Salzsäure bei gelindem Erwärmen so heftig auf Nitrosophenol einwirkt, dass die Flüssigkeit in starkes Kochen geräth. Durch Aether extrahirte er daraus eine krystallisirende nach Chlorphenol riechende Masse, die eine in farblosen Blättchen sublimirende Substanz enthält. Die Reaktion verläuft jedoch nicht glatt. —

Nitrosophenol bildet in verdünnter Salzsäure eine Lösung von charakteristisch gelbgrüner Farbe, die die Gefässwände stark gelb tingirt; zersetzt wird dasselbe in der Kälte nicht. Beim Erwärmen färbt sich dagegen die Lösung braun bis braunroth; die Gefässwände sind nicht mehr tingirt. Uebersättigt man mit Kalilauge, so wird durch Aether eine nach dem Verdunsten desselben krystallinische Substanz nebst schmierigen Produkten extrahirt, die sehr stark nach Chlorphenol riechen.

Leitet man Salzsäuregas in die grüne Lösung von Nitrosophenol in Alkohol, so erwärmt sich dieselbe bis zum Sieden; die Farbe geht in schmutzig grün, braun und schliesslich in braunroth über, und beim Erkalten scheiden sich Krystalle ab, von denen die braune Mutterlauge abgesaugt und abgepresst wurde. Die Ausbeute ist jedoch nicht sehr gut, offenbar geht die Reaktion zu stürmisch, und wurde daher folgender Weg eingeschlagen:

1 Gramm Nitrosophenol wird fein zerrieben und in einem grossen Reagenzglas mit etwa 7 Cubiccentimeter mit Salzsäuregas gesättigtem Alkohol von 0^0 übergossen. Die Lösung ist grün-gelb, das ungelöste Nitrosophenol roth. Mit einem Glasstabe rührt man unter guter Abkühlung um, um das Nitrosophenol möglichst in Lösung

zu bringen. Diese wird allmälig braunroth. Nach etwa 5 Minuten beginnt plötzlich eine Abscheidung weisser Krystalle, und schliesslich erstarrt die Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei. Nachdem die Reaktion in der Kälte beendet, giebt man unter Umrühren Aether zu, bis die Farbe der Mutterlauge einen mehr röthlichen Ton angenommen hat. Nach $^1/_4$ stündigem Stehen in Eiswasser werden die Krystalle auf der Wasserpumpe abfiltrirt und von der Mutterlauge durch starkes Auspressen befreit. Es resultirt eine schöne weisse Krystallmasse.

Bei dieser Verfahrungsweise ist es nicht rathsam mehr denn 1 Gramm Nitrosophenol auf einmal zu verarbeiten.

Der aus mehreren Portionen erhaltene Krystallkuchen wird in einen Kolben gebracht, mit viel Wasser übergossen und mit einem Ueberschuss von Kalilauge versetzt. Beim Erwärmen zerlegen sich die Krystalle unter Salzsäure-Abgabe und schmelzen zu einem schweren braunen Oel, welches mit Wasserdämpfen destillirt wird. In der Vorlage scheidet sich ein vollkommen farbloses Oel ab, das zu einer weissen krystallisirten Masse erstarrt. Diese wird vom Wasser getrennt und durch mehrmaliges starkes Pressen von einem noch beigemengten Oele abgesondert. Der entstandene schneeweisse Krystallkuchen wird in einem Ueberschuss von lauwarmem Alkohol gelöst und nach dem Filtriren mit Wasser versetzt, bis eben eine bleibende Trübung entsteht. Beim Erkalten scheidet sich die Basis in prachtvollen, zolllangen, dünnen, glänzenden Nadeln ab, welche abfiltrirt und durch Pressen von der Mutterlauge befreit werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren auf eben beschriebenem Wege wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und der Analyse unterworfen. Mehrere derselben ergaben jedoch, dass die Substanz im Vacuum sich zersetze,

verwittere; es wurden bisher keine gut stimmenden Zahlen erhalten.

Beim längeren Erwärmen auf 100 bis 120 ° geht Wasser fort.

Die Basis schmilzt bei 46°, ist unzersetzt destillirbar bei 275 °, verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen, und sublimirt bei 100°. Sie besitzt einen schwach aromatischen Geruch, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heissem und scheidet sich beim Erkalten zum Theil als Oel, welches bald erstarrt, zum Theil als feine glänzende Nadeln ab. In Alkohol löst sich die Basis zumal beim Erwärmen ungemein leicht. Mit Säuren bildet sie schön krystallisirende Salze, die zum Theil schon durch Erhitzen mit Wasser zersetzt werden.

Durch Versetzen einer wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid scheiden sich schöne, gelbe Nadeln eines Platindoppelsalzes aus.

Unzweifelhaft ist, dass die Basis in nahem Zusammenhange steht mit den vor Kurzem von R. Fittig [1]) und von P. Jannasch [2]) erhaltenen Körpern bei der Reduktion von Nitroderivaten der Benzolreihe mittelst Zinn und Salzsäure.

Umstände haben mich leider verhindert, die Untersuchung dieser interessanten Reaktion zum Abschluss zu bringen. Herr Carl Jäger ist mit derselben im Laboratorium des Herrn Professor Dr. Baeyer zur Zeit beschäftigt und wird binnen Kurzem über seine Arbeiten berichten.

Strassburg, im März 1875.

Der Verfasser.

---

[1]) Rudolph Fittig. Ber. d. D. Ch. Ges. VIII, 15.

[2]) Paul Jannasch. Annalen d. Chemie CLXXVI, 55.